

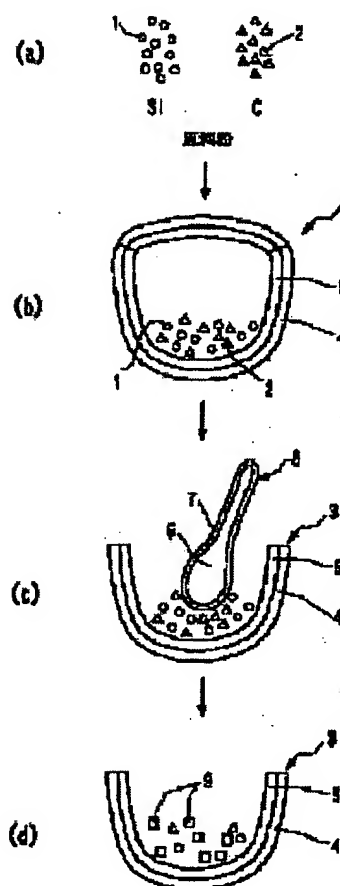
**PRODUCTION OF SILICON CARBIDE**

Patent number: JP2000044223  
Publication date: 2000-02-15  
Inventor: FUJIMORI HIROYUKI  
Applicant: TOSHIBA CERAMICS CO  
Classification:  
- International: C04B35/565; C01B31/36; C04B35/565; C01B31/00;  
(IPC1-7): C01B31/36; C04B35/565  
- european:  
Application number: JP19980213271 19980728  
Priority number(s): JP19980213271 19980728

Report a data error here

**Abstract of JP2000044223**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To inhibit impurities from penetrating and reduce solid soln. in production and to obtain high purity silicon carbide by forming ultrahigh purity SiC films by vapor phase reaction on circumferential faces of a kneading vessel and a kneading rod obtd. by sintering ultrahigh purity powders of Si and C. **SOLUTION:** A substrate 4 consisting of SiC and Si is disposed in a dry box in vacuum or in an atmosphere of gaseous Ar or He and a high purity SiC film 5 is formed by vapor phase reaction to produce a mortar 3 as a kneading vessel. A pestle 6 as a kneading rod is produced by similarly forming an SiC film. High purity fine Si powder 1 and high purity carbon powder 2 are put in the mortar 3 in an atomic ratio of 1:1 and mixed while applying a pressure with the pestle 6 and the mixture is brought into reaction to obtain a reaction product 9 consisting of silicon carbide power having 3C and 2H type crystal structures or an amorphous structure and the balance unreacted fine powders of Si and C.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44223

(P2000-44223A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 1 B 31/36	6 0 1	C 0 1 B 31/36	6 0 1 C 4 G 0 0 1
C 0 4 B 35/565		C 0 4 B 35/56	1 0 1 Z 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-213271

(22)出願日 平成10年7月28日(1998.7.28)

(71)出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72)発明者 藤森 洋行

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内

(74)代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

Fターム(参考) 4G001 BA60 BA62 BB22 BC47 BC54

BE32

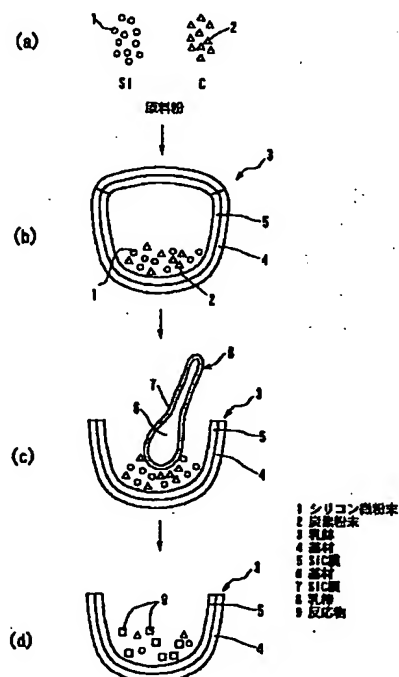
4G046 MA14 MB03 MB08 MC04

(54)【発明の名称】 炭化珪素の製造方法

(57)【要約】

【課題】製造時に不純物の混入および固溶を極力低減させることにより、高純度の炭化珪素を得る炭化珪素の製造方法を提供する。

【解決手段】超高純度Si粉末1および超高純度C粉末2の焼結により混練容器および混練棒を得た後、混練容器の内周面および混練棒の外周面に気相反応法により超高純度SiC膜を形成し、得られた混練容器および混練棒を用いて炭化珪素を生成したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超高純度Si粉末および超高純度C粉末の焼結により混練容器および混練棒を得た後、前記混練容器の内周面および前記混練棒の外周面に気相反応法により超高純度SiC膜を形成し、得られた前記混練容器および前記混練棒を用いて炭化珪素を生成したことを特徴とする炭化珪素の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の炭化珪素の製造方法において、混練容器内に超高純度Si粉末および超高純度C粉末を原子量%で1対1に調合した原料粉末を投入後、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$  Paの真空または超高純度不活性ガス雰囲気中で前記原料粉末を混練棒により混ぜ合わせ、アモルファス状または結晶体の炭化珪素を生成したことを特徴とする炭化珪素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製造時における不純物の混入および固溶を極力低減させた炭化珪素の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体製造工程においては、石英ガラス製またはシリコン製の治具および半導体製造用部品などが主に使用されてきた。石英ガラス製の治具および部品は、石英のひずみ点が約 $1100^{\circ}\text{C}$ と低いため、熱処理中に変形または歪みを生じ易く、また高温で長時間保持されると $\alpha$ -クリストバライトへの転移により失透して破壊することがあった。このため、石英ガラスを熱処理用治具などに適用する場合には、高温度熱処理の使用条件下では寿命がかなり制限されていた。一方、シリコン製の治具および部品は、靱性が低くまた成形加工上の制約が多いことから、工業的に適用するにはいくつかの解決すべき問題を有していた。

【0003】炭化珪素は高温において化学的に安定で耐食性に優れており、また高温度における強度および剛性が前述した石英ガラスに比べてはるかに高い。このため、近年において、一部では炭化珪素焼結体による治具も使用されているが、炭化珪素は、拡散熱処理時に金属不純物ガスを発生するなどの問題を有するため、高品質のウェハーなどの製造工程にはあまり使用されていないのが現状である。

【0004】炭化珪素には高温側で安定な $\alpha$ 型（六方晶系）と低温側で安定な $\beta$ 型（立方晶系）の二つの結晶形がある。工業的には低温側で安定な $\beta$ 型の方がより均質で高純度の粉末を得やすいため、治具の製造には $\beta$ 型炭化珪素粉末が適している。

【0005】炭化珪素粉末の製造方法としては、従来よりアチソン法が用いられ、この方法によりバルク状炭化珪素を粉砕して所定の処理を施す方法が工業的製法として確立されている。

【0006】また、 $\beta$ 型SiCは立方晶系に属し、その

生成温度は2Hを除く $\alpha$ 型SiCより比較的低温である。したがって、 $\beta$ 型SiC粉末を製造するためには、低温で均一反応させる技術が重要であり、例えば、シリコンと炭素との直接反応法、炭素とシリカとによる還元反応、気相反応法（CVD法：chemical vapor deposition）、ガス蒸発法および有機珪素ポリマーの熱分解法などの方法が開発されている。

【0007】シリコンと炭素との直接反応法は、 $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ で示される。この方法では、 $1000 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱して炭化珪素が得られるが、得られた粉末は粒径が粗く、また金属が残留しやすい。

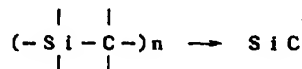
【0008】炭素とシリカとによる還元反応は、 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ で示され、この方法が一般に商品化されている $\beta$ 型SiC粉末の製造方法である。安価なシリカとコークスなどの炭素とを使用して、 $1500 \sim 1900^{\circ}\text{C}$ に加熱して比較的高純度の微細な粉末が得られるので工業化されている。

【0009】気相反応法（CVD法）は、 $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiC} + 4\text{HCl}$ および $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiC} + 3\text{HCl}$ で示される。

【0010】この方法では、 $\text{SiCl}_4$ と $\text{CH}_4$ あるいは $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ などの熱分解により $\beta$ 型SiC粉末を製造している。この方法で得た粉末は、高純度な出発原料を使用することにより極めて金属不純物が少なく、また球状形の超微粉末を得ることができるが、粒子の凝集が大きくまた塩素が粉末に吸着し残りやすいという問題を有する。

【0011】ガス蒸発法は、シリコンと炭素との間でアーク放電することにより、粒径 $50\text{nm}$ 以下の $\beta$ 型SiC超微粒子を得ることができる。

【0012】有機珪素ポリマーの熱分解法は、  
【化1】



で示され、ポリカルボシランなどの化合物を非酸化性雰囲気において熱分解することにより得る方法である。

【0013】上述したように、炭化珪素の製造方法は種々の方法が存在するが、アチソン法が一般的であり、かつそのほとんどを占めている。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のアチソン法による炭化珪素の製造方法では、不純物が混入および固溶しやすいことなどから、超高純度を必要とする半導体向け材料を製造するには問題を有していた。

【0015】具体的には、アチソン法によるバルク状炭化珪素を粉砕して所定の処理を施す方法においては、その製造中に粉砕工程が不可欠である。このため、粉砕工程において不純物が混入および固溶し易く、また炭化珪素の粒径および粒状の制御が困難であるなどの問題を有

していた。つまり、製造方法はもとより、使用する周辺装置、環境および加工の有無など不純物が入るもとを絶たなければ、超高純度のSiC原料はできないため、従来においては、超高純度の炭化珪素を製造する方法はなかった。

【0016】本発明は、上述した問題を解決するためになされたものであり、製造時に不純物の混入および固溶を極力低減させることにより、高純度の炭化珪素を得る炭化珪素の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の炭化珪素の製造方法は、超高純度Si粉末および超高純度C粉末の焼結により混練容器および混練棒を得た後、前記混練容器の内周面および前記混練棒の外周面に気相反応法により超高純度SiC膜を形成し、得られた前記混練容器および前記混練棒を用いて炭化珪素を生成したことを特徴とする。

【0018】請求項2記載の発明は、請求項1記載の炭化珪素の製造方法において、混練容器内に超高純度Si粉末および超高純度C粉末を原子量%で1対1に調合した原料粉末を投入後、 $10^{-1}$ ～ $10^{-6}$  Paの真空または超高純度不活性ガス雰囲気中で前記原料粉末を混練棒により混ぜ合わせ、アモルファス状または結晶体の炭化珪素を生成したことを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の実施形態を図1を用いて説明する。

【0020】図1は、炭化珪素の製造方法を示す概略図である。

【0021】まず、図1(a)に示すように、不純物濃度が理論上ゼロである高純度のシリコン粉末1と高純度の炭素粉末2とを準備した。

【0022】高純度のシリコン粉末1としては、チョクラスキー法(引き抜き法)により引き上げられた実質的に不純物を含まないシリコン単結晶を、後述するSiC乳鉢またはSiCコート乳鉢で粉砕し、不純物含有量が検出限界以下である1ppm以下とした平均粒径100nmの微粉末を得た。

【0023】高純度の炭素粉末2としては、高分子からの黒鉛化またはサーマルブラック(カーボンブラック)法により、不純物濃度を0.1ppm以下とした平均粒径50～100nmの微粉末を得た。

【0024】次に、図1(b)に示すように、混練容器としての乳鉢3は、碗形状のSiCとSiとの材料からなる基材4と、この基材4の内周面に形成されるSiC膜5とから構成され、この乳鉢3の外周には図示しない冷却機構が設けられる。

【0025】なおこの乳鉢3は、 $10^{-1}$ から $10^{-6}$  Paの真空または超高純度Ar、He、ArとHeの混

合ガス雰囲気中のドライボックス内に、SiCとSiとの材料からなる基材4を設置した後、気相反応法(CVD法)により高純度SiC膜5を形成することにより作製される。

【0026】そして、この乳鉢3の中に、原子量%が1:1となるようにシリコン粉末1および炭素粉末2を投入した。

【0027】図1(c)に示すように、図1(b)に示す乳鉢3と同様の方法を用いて、混練棒としての乳鉢6を作製した。この乳鉢6は、SiCとSiとの材料からなる基材7と、この基材7の外周面に被覆されたSiC膜8とから構成され、この乳鉢6を用いてシリコン粉末1と炭素粉末2とを混合した。この混合は、 $10^{-1}$ から $10^{-6}$  Paの真空または超高純度Ar、He、ArとHeの混合ガス雰囲気中で、機械的に5～10パスカル以上の押圧力をかけながら、10時間混合した。

【0028】図1(d)に示すように、混合開始から0.5時間ほどでシリコン粉末1と炭素粉末2とが反応を始め、10時間ほどで反応がほぼ終了し、反応物9を得た。なお混合中、乳鉢3の温度を50～100℃に制御した。

【0029】このようにして得られた反応物9をX線解析したところ、結晶構造が3Cおよび2Hタイプ、アモルファス構造の炭化珪素微粉末と、残部が未反応のシリコンと炭素との微粉末であった。この炭化珪素粉末を酸化分析法で分析した結果、FeおよびCuなどの不純物が10ppmの範囲になっていた。なお、これらの不純物は乳鉢3および乳鉢6からのものであると考えられる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る炭化珪素の製造方法により得られたSiC粉はその後汚染しない限り超高純度であることから、これを用いて造った焼結体もまた超高純度となるため、半導体向けの熱処理材(治具)としてCVDコートなどすることなしに使用することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態における、炭化珪素の製造方法の概略を示す図。

【符号の説明】

- 1 シリコン微粉末
- 2 炭素粉末
- 3 乳鉢
- 4 基材
- 5 SiC膜
- 6 乳鉢
- 7 基材
- 8 SiC膜
- 9 反応物

【図1】

